

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-269556

(43)公開日 平成10年(1998)10月9日

(51)Int.Cl\*

G 11 B 5/706

H 01 F 1/047

1/11

10/10

識別記号

F I

G 11 B 5/706

H 01 F 10/10

1/06

1/11

J

Q

審査請求 未請求 請求項の数14 O.L (全 13 頁)

(21)出願番号 特願平9-76751

(22)出願日 平成9年(1997)3月28日

(71)出願人 000005810

日立マクセル株式会社

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

(72)発明者 岸本 幹雄

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ  
クセル株式会社内

(72)発明者 大谷 紀昭

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ  
クセル株式会社内

(72)発明者 神崎 審夫

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ  
クセル株式会社内

(74)代理人 弁理士 杉浦 康昭

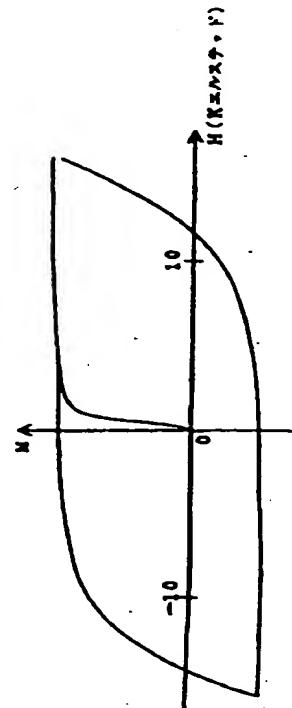
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 磁気記録媒体およびその使用方法

(57)【要約】

【課題】 下記の磁気記録媒体及び磁気記録媒体の使用方法により、セキュリティ性をもった磁気記録媒体とその使用方法を提供する。

【解決手段】  $MnB_2$ を主体とする磁性粉末と、酸化物磁性粉末、金属磁性粉末、合金磁性粉末および化合物磁性粉末の中から選ばれた少なくとも1種の磁性粉末からなる磁性層を有し、前記磁性層に再生可能な磁気信号があらかじめ記録されており、かつこの信号は1度書換えすると、その後の書換えが困難であることを特徴とする磁気記録媒体、この媒体を低温に冷却して消磁状態にした後信号を記録し、その後再度低温に冷却することにより、1度書換えすると、その後の書換えが困難となる磁気記録媒体の使用方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 磁気信号の記録、再生、消去が可能な磁気記録媒体であって、MnBiを主体とする磁性粉末と、酸化物磁性粉末、金属磁性粉末、合金磁性粉末および化合物磁性粉末の中から選ばれた少なくとも1種の磁性粉末からなる磁性層を有し、前記磁性層に再生可能な磁気信号があらかじめ記録されており、かつこの信号は1度書換えすると、その後の書換えが困難であることを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項2】 磁気信号の記録、再生、消去が可能な磁気記録媒体であって、MnBiを主体とする磁性粉末と、酸化物磁性粉末、金属磁性粉末、合金磁性粉末および化合物磁性粉末の中から選ばれた少なくとも1種の磁性粉末とを共に含有する磁性層および/またはMnBiを主体とする磁性粉末を含有する磁性層と、酸化物磁性粉末、金属磁性粉末、合金磁性粉末および化合物磁性粉末の中から選ばれた少なくとも1種の磁性粉末を含有する磁性層とを積層した磁性層を有し、前記磁性層に再生可能な磁気信号があらかじめ記録されており、かつこの信号は1度書換えすると、その後の書換えが困難であることを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項3】 MnBiを主体とする磁性粉末と、酸化物磁性粉末、金属磁性粉末、合金磁性粉末および化合物磁性粉末の中から選ばれた少なくとも1種の磁性粉末とを共に含有する磁性層を有する磁気記録媒体であって、MnBiを主体とする磁性粉末と、酸化物磁性粉末、金属磁性粉末、合金磁性粉末および化合物磁性粉末の中から選ばれた少なくとも1種の磁性粉末との含有割合が重量比で表して1:9から9:1の範囲にあることを特徴とする請求項2に記載の磁気記録媒体。

【請求項4】 MnBiを主体とする磁性粉末を含有する磁性層と、酸化物磁性粉末、金属磁性粉末、合金磁性粉末および化合物磁性粉末の中から選ばれた少なくとも1種の磁性粉末を含有する磁性層とが積層された磁気記録媒体であって、それぞれの磁性層の厚さが1~20μmの範囲にあり、かつ全体の磁性層の厚さが2~30μmの範囲にあることを特徴とする請求項2に記載の磁気記録媒体。

【請求項5】 酸化物磁性粉末、金属磁性粉末、合金磁性粉末および化合物磁性粉末の300Kにおいて16kOeの磁界を印加して測定した保磁力が300Oeから8000Oeであることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の磁気記録媒体。

【請求項6】 酸化物磁性粉末がガンマ酸化鉄磁性粉末、マグネタイト磁性粉末、ガンマ酸化鉄マグネタイトの中間酸化鉄磁性粉末、二酸化クロム磁性体粉末、コバルト含有酸化鉄磁性粉末および六方晶フェライト磁性粉末の中から選ばれた少なくとも1種の磁性粉末であることを特徴とする請求項1または2に記載の磁気記録媒体。

【請求項7】 六方晶フェライト磁性粉末がバリウムフェライト磁性粉末およびストロンチウムフェライト磁性粉末の中から選ばれた少なくとも1種の磁性粉末であることを特徴とする請求項6に記載の磁気記録媒体。

【請求項8】 金属磁性粉末が鉄を主成分とする磁性粉末あることを特徴とする請求項1または2に記載の磁気記録媒体。

【請求項9】 合金磁性粉末が鉄-コバルトあるいは鉄-ニッケルを主成分とする合金磁性粉末のいずれかであることを特徴とする請求項1または2に記載の磁気記録媒体。

【請求項10】 化合物磁性粉末が鉄を主体とする窒化物、炭化物あるいはサマリウムコバルト磁性粉末、ネオジウム鉄ボロン磁性体粉末の内のいずれかであることを特徴とする請求項1または2に記載の磁気記録媒体。

【請求項11】 磁気記録媒体が、カード状の基板の片面または両面に磁性層を設けたカード状の磁気記録媒体である請求項1~4のいずれかに記載の磁気記録媒体。

【請求項12】 磁性層がカード状の基板の全面、部分的またはストライプ状に設けられていることを特徴とする請求項11に記載の磁気記録媒体。

【請求項13】 MnBiを主体とする磁性粉末を含有し、300Kの温度において16kOeの磁界を印加して測定したときの保磁力が300~12000Oe、磁束密度が500~3000G、角型Br/Bmが0.60~0.95である磁性層を有する磁気記録媒体であつて、前記磁性層に再生可能な磁気信号があらかじめ記録されており、かつこの信号は1度書換えすると、その後の書換えが困難であることを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項14】 MnBiを主体とする磁性粉末と、酸化物磁性粉末、金属磁性粉末、合金磁性粉末および化合物磁性粉末の中から選ばれた少なくとも1種の磁性粉末からなる磁性層を有する磁気記録媒体の使用方法であつて、前記媒体を低温に冷却して消磁状態にした後信号を記録し、その後再度低温に冷却することにより、1度書換えすると、その後の書換えが困難となる磁気記録媒体の使用方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、磁気信号の記録、再生、消去が可能な磁気記録媒体であって、MnBiを主体とする磁性粉末と、酸化物磁性粉末、金属磁性粉末、合金磁性粉末および化合物磁性粉末の中から選ばれた少なくとも1種の磁性粉末からなる磁性層を有し、前記磁性層に再生可能な磁気信号があらかじめ記録されており、かつこの信号は1度書換えすると、その後の書換えが困難になる特徴をもった磁気記録媒体に関する。また、本発明は、この媒体を用いた磁気カードおよびこの磁気カードの使用方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】磁気記録媒体は、記録再生が容易するためにビデオテープ、フロッピーディスク、クレジットカード、プリベイドカード等として広く普及している。ところが記録再生が容易であるという特徴は、逆に、記録したデータが誤って消去されやすく、またデータの改ざんも容易に行えるという問題を発生させており、たとえば、磁気カードの場合、最近、各種ドアやハンドバッグなど我々の身近なところに使用されるようになってきている強い磁界の磁石で消去されたり、磁気カードのデータが書き換えられて不正使用されるなどの事故や犯罪が多発されている。

【0003】この対策としては、たとえば、光カードのようにレーザ光により、記録媒体に不可逆な変化を起こさせ、一度記録すると書き換えができない記録媒体や、データの改ざんが困難でセキュリティー性の高いICカードなどが提案されているが、光カードの場合は、光カードを記録、再生する光カード専用の高価な装置を新たに必要とし、またICカードでは半導体を使用するため高コストになるという難点があり、いずれも世界中に普及している磁気カードの記録、再生装置と代替するには至らず、未だに期待されているほど普及していない。

【0004】そのため、磁気カードの改ざんを防止する方策が種々提案され、たとえば磁気カードにホログラム印刷や高度な印刷技術を駆使した印刷を施すことが行われているが、この方法ではカードの外見上の偽造を防止する点では効力を発揮することができても、この改ざんが、たとえば、不正な手段で入手した正規のクレジットカードに、他人のクレジットカードから読み取ったデータを書き込むなどの方法で行われ、書き込まれたデータが正規のものであるため、これを防止することができない。

【0005】これに対し、MnBi磁性粉末を記録素子として使用する磁気記録媒体は、一度信号を記録すると室温では容易に消去されることがないという特長を有することが知られており、(特公昭52-46801号、特公昭54-19244号、特公昭54-33725号、特公昭57-38962号、特公昭57-38963号、特公昭59-31764号)、特に、磁気カード用のリーダが世界の隅々まで普及している今日、データが誤って消去されたり、故意に書き換えられるなどの事故や犯罪が多発しているクレジットカードやキャッシュカードなどにおいて、事故や不正使用を防止できるものとして注目されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】このようにMnBi磁性粉末を記録素子として使用した磁気記録媒体は、クレジットカードやキャッシュカードなど、再生のみで、一度信号を記録すると書き換える必要のない媒体には最適の媒体であるが、用途によっては、最初に記録されているデータを1回だけ書き換えることができ、その後は書き換え

できないという応用性のあるセキュリティー性をもったカードが要求されている。

【0007】例えば、カード発行元は、あらかじめデータが記録されているカードを入手して、その記録データを読み取り、そのデータの一部分、あるいは全てを書き換えてユーザに配布するといった使用方法がある。その際、発行元で記録したデータは、その後の書換えられてはいけないセキュリティー性が要求される。

【0008】一度のみデータを記録できて、その後の書き換えが困難な媒体としては、例えば光記録媒体などにおいて既に実用化されているが、本発明の媒体のようにあらかじめ再生可能なデータが記録されており、このデータは一度のみ書き換え可能で、その後の書き換えが困難となるような特性をもった媒体は未だ知られていない。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、かかる現状に鑑み種々検討を行った結果なされたもので、MnBiを主体とする磁性粉末と、酸化物磁性粉末、金属磁性粉末、合金磁性粉末および化合物磁性粉末の中から選ばれた少なくとも1種の磁性粉末からなる磁性層を有し、前記磁性層にあらかじめデータを記録した後、この媒体を低温に冷却して消磁することにより、上記の特性を有する媒体を実現したものである。また、本発明の磁気記録媒体は、MnBiを主体とする磁性粉末と、酸化物磁性粉末、金属磁性粉末、合金磁性粉末および化合物磁性粉末の中から選ばれた少なくとも1種の磁性粉末とを共に含有する磁性層を有するか、MnBiを主体とする磁性粉末を含有する磁性層と、酸化物磁性粉末、金属磁性粉末、合金磁性粉末および化合物磁性粉末の中から選ばれた少なくとも1種の磁性粉末を含有する磁性層とを積層した磁性層を有する磁気記録媒体を好適な態様としており、さらに前記酸化物磁性粉末、金属磁性粉末、合金磁性粉末および化合物磁性粉末の300Kにおいて1.6kOeの磁界を印加して測定した保磁力が300Oeから8000Oeの範囲にあることを好適な態様とする。

【0010】本発明の磁気記録媒体において、上記の特性を発現できる原理について簡単に説明する。まず、MnBi磁性粉末は、保磁力の温度依存性の一例を示す図1から明らかのように、室温では保磁力が約12000Oeと高いが、温度が下がると低下し、100Kでは1500Oe以下となる。したがって、この性質を利用して低温に冷却することにより消磁することができ、消磁後は室温で容易に磁化することができる。

【0011】そこで本発明の磁気記録媒体を低温に冷却して消磁(初期化)した後、データ(データA)を記録すると、データはMnBi磁性粉末にも酸化物磁性粉末、金属磁性粉末、合金磁性粉末および化合物磁性粉末(以後、これらの磁性粉末を録再用磁性粉末と記載する)にも記録される。次にこの媒体を再度低温に冷却す

ると、MnBi磁性粉末に記録されたデータのみが消去される。この状態で再生すると、MnBi磁性粉末に記録されたデータは消去されているが、録再用磁性粉末に記録されているデータは低温に冷却して何ら影響を受けないため、この磁性粉末に記録されたデータAが再生される。

【0012】次にこのデータを書き換えるために、他のデータ（データB）を記録すると、データBはMnBi磁性粉末と録再用磁性粉末の両方の磁性粉末に記録される。この状態で再生すると、データBが再生され、データAからデータBへの書き換えが行われる。  
10

【0013】次にこのデータBを再度データCに書き換えると、録再用磁性粉末のデータはデータBからデータCに書き換えられるが、MnBi磁性粉末に書き込まれているデータは書き換えられない。なぜなら、MnBi磁性粉末を用いた磁気記録媒体の初期磁化曲線を示す図2からも明らかのように、低温に冷却して消磁状態にすると、室温で20000e程度の低い磁界で容易に磁化することができるが、一度磁化すると14000e程度の高い保磁力を示すようになり、その後のデータの消去や書き換えがほとんど不可能になるためである。

【0014】図3に一例として、代表的な高保磁力媒体である保磁力2750Oeのバリウムフェライト磁性粉末のみを用いた磁気記録媒体と、MnBi磁性粉末を用いた磁気記録媒体の消去特性を示す。バリウムフェライト磁性粉末のみを用いた磁気記録媒体では、約90mAの消去電流で再生出力はほぼゼロになるのに対して、MnBi磁性粉末を用いた磁気記録媒体では、90mAの消去電流では10%程度出力が低下するだけで、200mAの消去電流でも15%程度しか低下しない。このことはMnBi磁性粉末に一度データを記録すると、書き換えはほとんど不可能になることを示している。

【0015】したがってこの状態で再生すると、MnBi磁性粉末からはデータBが再生され、録再用磁性粉末からはデータCが再生され、異なる2種類のデータが混在する結果、読み取りエラーを引き起こす。

【0016】以上述べたような原理により、本発明の媒体は再生可能な信号があらかじめ記録されており、かつこの信号は一度のみ書き換えができる、その後の書き換えは極めて困難となる特性を有している。

【0017】さらに本発明は、上記の媒体にこのようなユニークな特性を発揮させるためにこの媒体を低温に冷却して消磁状態にした後、まず初期データを記録し、その後再び低温に冷却するという、この媒体特有の記録方法を提供するものである。

【0018】

【発明の実施の形態】この発明の磁気記録媒体は、磁気信号の記録、再生、消去が可能な磁気記録媒体であって、MnBiを主体とする磁性粉末と、酸化物磁性粉末、金属磁性粉末、合金磁性粉末および化合物磁性粉末

の中から選ばれた少なくとも1種の磁性粉末からなる磁性層を有し、前記磁性層に再生可能な磁気信号があらかじめ記録されており、かつこの信号は一度のみ書き換えができる、その後の書き換えは極めて困難になる特異な性質を有する媒体である。

【0019】以下、この発明について詳細に説明する。

【0020】この発明のMnBi磁性粉末は、粉末冶金法、アーク炉溶解法、高周波溶解法、溶融急冷法等によりMnBiインゴットとし、これを粉碎して製造され、たとえば、粉末冶金法で製造する場合、インゴットを作製する工程、これを粉碎する工程および安定化処理工程に分けて下記のようにして製造される。なお必ずしも粉碎法によらずMnBi磁性粉末としてもよい。

【0021】まずインゴットの作製は、50～300メッシュのMn粉およびBi粉を充分に混合し、これを加圧プレスして成型体とし、インゴットが作製される。なお、この混合は不活性雰囲気中で行うことが好ましいが、酸化雰囲気中で混合しても構わない。

【0022】Mn粉およびBi粉を混合する場合、その比率(Mn/Bi)はモル比で45:55から65:35の範囲にするのが好ましく、Biに比べてMnを多くすると、MnBi磁性粉末としたときにその表面にMnの酸化物や水酸化物を形成することにより、MnBi磁性粉末の耐食性が向上し、良質な磁性粉末が得られる。このため、Biに比べてMnを多くするのがより好ましい。

【0023】ここで使用されるMn粉およびBi粉としては、不純物の含有量が少ないものを使用するのが好ましいが、磁気特性を調整するときには、これにNi、Al、Cu、Pt、Zn、Feなどの金属を添加して使用される。このような金属を添加する場合、その添加量は、MnBiに対して0.6原子%以上とすることにより磁気特性を良好に制御することができ、5.0原子%より少なくすることによりMnBiの結晶構造自体を良好に維持することができMnBi本来の特性を発揮できるため、0.6～5.0原子%の範囲内になるようにするのが好ましい。また、これらの添加方法としては、あらかじめMnとこれらの元素の合金を作ておくことが好ましい。

【0024】また、Mn粉またはBi粉としては、あらかじめ粉碎してあったものを用いてもよいし、フレークあるいはショット等の塊を粉碎により微粉化して用いてもよい。焼結反応により合成する場合には、MnとBiの接触界面を通しての拡散反応によりMnBiが生成するため、Mn粉およびBi粉は50～300メッシュに微粉化したものを用いると生成反応がスムーズに進み、表面性に反応が大きく左右されるため、Mn粉およびBi粉表面をエッチングしたり、溶剤により脱脂するなど、粉末冶金法で行われている表面処理を施しておくことが好ましい。これらMn粉およびBi粉の混合は、自

動乳鉢、ポールミルなど任意の手段で行われる。

【0025】Mn粉およびBi粉を加圧プレスして成型体とする場合、加圧力は1~8t/cm<sup>2</sup>にするのが好ましく、このような加圧力で加圧プレスして成型体とすると、焼結反応が促進されて均一なインゴットが作製される。加圧力を1t/cm<sup>2</sup>以上とすることによりMnBiインゴットをより均一にすることができる、8t/cm<sup>2</sup>以下とすることにより生産性を向上することができる。

【0026】得られた成型体は、ガラス容器あるいは金属容器に密封され、容器内は真空あるいは不活性ガス雰囲気とし、熱処理中の酸化が防止される。不活性ガスとしては、水素、窒素、アルゴン等が使用できるが、コストの点から窒素ガスが最適なものとして使用される。このように成型体を密封した容器は、次いで、電気炉に入れられて、260~271℃で2~15日間熱処理される。熱処理温度を260℃以上とすることにより熱処理を短時間で行うことができるとともに、得られるインゴットの磁化量を高くすることができ、また271℃以下とすることによりBiの融解を抑制し、均一なインゴットが得られるため、Biの融点直下で行うことが好ましい。

【0027】このようにして作製されたMnBiインゴットは取り出されて、予め自動乳鉢等により不活性ガス雰囲気中で粗粉碎され、粒子サイズが100~500μmに調整される。そして、ポールミル、遊星ポールミル等を用いたボールの衝撃を利用して湿式粉碎、あるいはジェットミル等の乾式粉碎により粒子間や容器の壁への粒子の衝突による衝撃により微粒子化される。

【0028】このボールの衝撃を利用した粉碎においては、粉碎が進むにつれて、ボールの径を段階的に小さくして粉碎すると、より粒子径の均一な磁性粉が得られる。元々、MnBiは六方晶構造を有するために、劈開する性質を示し、このために高いエネルギーをかけて粉碎する必要はない。湿式粉碎の場合の液体としては有機溶媒を使用することが好ましく、さらに有機溶媒としてはトルエン等の非極性用溶媒を使用し、あらかじめ溶媒中の溶存水分を除去しておくことがことが好ましい。一方、乾式粉碎の場合には、非酸化性雰囲気で行うことが好ましい。この非酸化性雰囲気としては、真空あるいは窒素ガス、アルゴンガス等の不活性ガス雰囲気が好適なものとして用いられる。

【0029】このようにして得られるMnBi磁性粉末の平均粒子径は、0.1μm以上20μm以下の範囲にあり、粉碎条件により粒子径をコントロールできる。粒子径が0.1μmより大きくすることにより最終的に得られる磁性粉の飽和磁化を高くすることができ、また20μm以下とすることにより、磁性粉の保磁力を十分に大きくすることができるとともに、最終的に得られる媒体の表面平滑性が良好となり、十分な記録を行うことが

できる。

【0030】以上の工程により、16kOeの磁界を印加して測定した保磁力が300Kにおいて3000~150000Oeの範囲に、80Kにおいて50~1000Oeの範囲にあり、かつ300Kにおいて16kOeの磁界を印加して測定した飽和磁化量が、20~60emu/gの範囲にあるMnBi磁性粉末が得られる。このような方法で作製したMnBi磁性粉末は化学的に不安定であり、高温、高湿下に長時間保持すると腐食が進行し、磁化が劣化する問題にあるため、以下のような安定化するための処理を行うことが望ましい。

【0031】MnBi磁性粉末の安定化処理方法としては、MnBi磁性粉末の表面近傍に、MnBi磁性粉末自身が有するMnあるいはBiを用いてこれらの金属の酸化物、水酸化物の被膜を形成する方法や、MnあるいはBiを用いてこれらの金属の窒化物あるいは炭化物等の被膜を形成する方法、さらにMnBi磁性粉末に直接、あるいは前述の被膜を形成した上にさらにチタン、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、カーボンなどの無機物の被膜を形成させるなどの方法がある。これらの方法はいずれもMnBi磁性粉末の表面に無機物の被膜を形成するものであるが、MnBi磁性粉末の表面に界面活性剤などの有機物の被膜を形成することも有効である。

【0032】これらの安定化処理方法において、代表的なものとして、酸素を利用してMnBi磁性粉末の表面にMnおよびBiの酸化物の被膜を形成する方法について説明する。

【0033】まずMnBi磁性粉末を100ppmから10000ppm程度の酸素を含有する窒素ガスやアルゴンガス中、20~150℃の温度で加熱する。加熱時間としては0.5時間から40時間程度が適当である。温度が低いほど、この加熱時間を長くすることが好ましい。この処理により、MnおよびBiの酸化物が形成される。特にこの処理において、MnBi磁性粉末の化学的安定性に大きく寄与するMnの酸化物が優先的に形成される。

【0034】この酸化の度合いを大きくするほど表面近傍に形成される酸化物被膜は厚くなり、化学的安定性は向上するが、飽和磁化の初期値が低下してしまう。

【0035】この酸化物の厚さを正確に測定することは困難であるが、磁性粉末の飽和磁化で表して300Kにおいて20~60emu/gの範囲になるように調整することが好ましい。飽和磁化が20emu/gより小さい磁性粉末は、酸化物被膜の厚さが厚いため、化学的安定性は良好となるが、飽和磁化が低すぎて磁気記録媒体とした時の再生出力が小さくなる。また60emu/gより大きいと酸化物被膜の厚さが薄すぎて化学的安定性に劣る。

【0036】以上のような処理により、MnBi磁性粉

末の化学的安定性は著しく向上するが、この状態の磁性粉末は触媒活性が極めて強く、磁気記録媒体では、磁性粉末を通常有機物である結合剤樹脂中に分散させて使用するため、このような触媒活性の強い磁性粉が有機物である結合剤樹脂と接すると、その触媒性により結合剤樹脂が分解され、さらに分解した結合剤樹脂から生じた物質により磁性粉末が腐食する可能性がある。

【0037】そこで次に、前述の処理を行った後、さらに不活性ガス中熱処理して、MnBi磁性粉末の表面近傍に形成されているMnの酸化物を安定な酸化物であるMnO<sub>2</sub>に変換する。このMnO<sub>2</sub>への変換は、前述の熱処理温度よりも高いことが好ましく、通常200~400°C程度にするのが好ましい。温度が200°Cより低いとMnO<sub>2</sub>への変換が不十分であり、400°Cより高いとMnBiがMnとBiに分解し易くなる。また不活性ガスとしては通常空素ガスやアルゴンガスが使用されるが、真空中熱処理しても同じ効果が得られる。またさらにMnO<sub>2</sub>の構造としては、α型やβ型、さらにγ型が知られているが、触媒活性が最も小さいβ型にすることが好ましく、β型にするためには熱処理温度を300~400°Cにすることが特に好ましい。

【0038】このような熱処理を施すことにより、MnBi磁性粉末の表面近傍には、主としてMnO<sub>2</sub>で表されるMnの酸化物被膜が形成され、化学的安定性に優れ、磁性粉末の平均粒子径が0.1μm以上2.0μm以下の範囲にあり、かつ16kOeの磁界を印加して測定した保磁力が、300Kにおいて3000~15000Oeの範囲に、80Kにおいて50~1000Oeの範囲にあり、かつ300Kにおいて16kOeの磁界を印加して測定した飽和磁化量が、20~60emu/gの範囲にあり、さらに結合剤樹脂中の分散性、配向性などに優れた磁性粉末を得ることができる。

【0039】以上のようにして製造されたMnBi磁性粉末は、録再用の磁性粉末である酸化物磁性粉末、金属磁性粉末、合金磁性粉末や化合物磁性粉末と共に使用する。この酸化物磁性粉末としては、ガンマ酸化鉄磁性粉末、マグネタイト磁性粉末やガンマ酸化鉄マグнетタイト中間酸化鉄磁性粉末などの酸化鉄磁性粉末、二酸化クロム磁性粉末、コバルトを含有させたコバルト含有酸化鉄磁性粉末などが使用される。またバリウムフェライト磁性粉末、ストロンチウムフェライト磁性粉末や鉛フェライト磁性粉末などの六方晶フェライト磁性粉末が特に好適なものとして使用される。

【0040】金属磁性粉末としては、鉄を主成分とした金属磁性粉末が好適なものとして使用される。また合金磁性粉末としては、鉄-ニッケル合金磁性粉末や鉄-コバルト合金磁性粉末などが好適なものとして使用される。さらに六方晶フェライト磁性粉末は、本発明の媒体を磁気カードに適用する場合には、特に好適な磁性粉末として使用される。この六方晶フェライト磁性粉末と

しては、バリウムフェライト磁性粉末やストロンチウムフェライト磁性粉末などが好適なものとして使用される。

【0041】またさらに高保磁力の磁性粉末として、サマリウムコバルト磁性粉末あるいはネオジウム鉄ボロン磁性粉末なども好適な磁性粉末としてあげられる。

【0042】その他にも本発明の磁気記録媒体には、300Kにおいて16kOeの磁界を印加して測定した保磁力が3000Oeから8000Oeの範囲にあり、かつ10磁気ヘッドで記録、消去、書き換えが可能な磁性粉末は基本的に使用可能である。

【0043】またMnBi磁性粉末と、録再用の磁性粉末とを混合して使用する場合の各磁性粉の添加割合は、重量比で表して、1:9から9:1の範囲にすることが好ましい。MnBi磁性粉末の添加割合を1:9以上とすることにより、1度信号を書換えた後の再書換えが困難になり、セキュリティ性が向上する。

【0044】また、MnBi磁性粉末と録再用の磁性粉末との添加割合を9:1以下にすることにより、あらかじめ記録されている初期データの出力が高くなり読み取り信頼性が向上する。なぜなら既述したように、あらかじめ記録されている初期データは、録再用の磁性粉末だけによるものであるためである。したがってあらかじめ記録されている初期データの読み取り信頼性と、1度書換えた後の再書換えを防止するためのセキュリティ性とをバランスよく保つためには、この比を9:1から20 1:9の範囲に設定することが好ましく、特にこの比を2:8から8:2の範囲としたときに、最もバランスよく特性を発揮することができる。

【0045】また磁性層厚さとしては、磁気カードに適用する場合には、通常2~30μm程度とすることが好ましく、積層する場合でも、それぞれの磁性層厚さを1~20μm程度にして、全体の磁性層厚さを2~30μm程度とすることが好ましい。

【0046】また積層する場合には、MnBi磁性粉末を含有する磁性層と、録再用の磁性粉末を含有する磁性層が上層、あるいは下層のどちらになんでも、本発明の特徴が損なわれることはない。

【0047】またこのデータを記録する磁性層の表面40 に、さらにパーマロイ粉やセンダスト粉を含有させたシールド層を形成させると、データの読み取り、書き換えがさらに困難になり、セキュリティ性が一層向上する。また通常磁気カードに使用されている各種の保護層や隠蔽層を形成しても、また剥離層を形成した基体上に磁性層を形成しても、本発明の特徴が損なわれないことは言うまでもない。

【0048】このMnBi磁性粉末と上記の録再用の磁性粉末とを用いる磁気記録媒体は、常法に準じて作製され、たとえば、これらの磁性粉末を、結合剤樹脂、有機溶剤などとともに混合分散して磁性塗料を調製し、これ50

を基体上に塗布、乾燥して磁性層を形成して作製される。

【0049】ここに用いる結合剤樹脂としては、一般に磁気記録媒体に用いられているものがいずれも使用され、たとえば、塩化ビニル-酢酸ビニル系共重合体、ポリビニルチラール樹脂、繊維素系樹脂、フッ素系樹脂、ポリウレタン系樹脂、イソシアネート化合物、放射線硬化型樹脂などが用いられる。

【0050】なおMnBi磁性粉は、すでに述べたように水分が存在すると腐食、分解しやすく、特に水分が酸性のときに腐食、分解が顕著になる。そこでMnBi磁性粉末を磁性層中に均一に分散させる場合は上記の結合剤樹脂で十分であるが、水分に対する安定性をさらに向上させる上で、上記の結合剤樹脂中にさらに塩基性官能基を含めることにより、化学的安定性をさらに向上させることができる。この塩基性官能基としては、たとえば、イミン、アミン、アミド、チオ尿素、チオゾール、アンモニウム塩またはホスホニウム化合物等が適している。

【0051】また磁性層中に塩基性官能基を含めることで、塩基性官能基を有する添加剤を添加することも効果的である。さらにSiやAl、Ti等のカップリング剤を各種のアミンで変性したものなども好適なものとして使用できる。

【0052】このような塩基性官能基を含有する添加剤の添加量は、一般的には多くなるほど化学的安定性は向上するが、多過ぎると磁性層の磁束密度が低下する。そこで、通常は磁性粉末に対して重量比で1～15%程度とすることが好ましいが、磁性層の磁束密度をさほど低下させることなく耐食性向上に効果の大きい範囲として、2～10重量%程度添加することが、特に好ましい。

【0053】有機溶剤としては、トルエン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン、テトラヒドロフラン、酢酸エチルなど従来汎用されている有機溶剤が単独でまたは2種以上混合して使用される。また前述した理由により、これらの有機溶剤中に溶存している水分はできる限り除去してから使用することが好ましく、また有機溶剤の中でも水を溶解しにくい非極性の溶剤を使用することがさらに好ましい。

【0054】このようにMnBi磁性粉粉末と、録再用の磁性粉末とを結合剤樹脂、有機溶剤などとともに混合分散させるか、あるいはそれぞれの磁性粉末を分散させて磁性塗料を調整し、この磁性塗料をポリエスチルなどの基体上に任意の塗布手段によって塗布し、乾燥する。この磁性層を形成する際、磁性塗料を基体上に塗布したのち、磁性層面に対して平行に磁界配向を行なうのが好ましい。この磁界強度としては、1000～50000e程度が好ましい。

【0055】上記の方法により作製した磁気記録媒体

は、300Kの温度において16kOeの磁界を印加して測定したときに、保磁力は300～12000Oeの範囲に、磁束密度は500～3000Gの範囲に、また角型Br/Bmは0.60～0.95の範囲となる。

【0056】本発明の磁気記録媒体をプリベードカードや磁気定期券、磁気切符などの磁気カードに適用する場合には、磁性層の厚さとして2～30μmになるように塗布した後、さらにその表面に保護層やカラー層などの隠蔽層を0.5～10μmの厚さになるように形成することが好ましい。

【0057】このようにして作製された磁気記録媒体は、初期化された後、初期データの記録が行われる。データの記録方法は、たとえば磁気カードに適用する場合には、磁気カード用のエンコーダーや磁気カード用のリーダライタを用いて通常の方法によりデータを記録することができる。このようにして記録した後、この媒体を再度低温に冷却して初期化する。この再初期化により、MnBi磁性粉末に書き込まれていたデータだけが消磁される。この状態で再生すると、録再用の磁性粉末に記録されているデータが再生される。なおこの再生は、通常の方法で磁気カードリーダライタ等により行なうことができる。

【0058】次にこの初期データを書き換えると、MnBi磁性粉末にはこの書き換えデータが新たに記録され、また録再用の磁性粉末は初期データからこのデータに書き換えられる。この状態で再生すると、書き換えしたデータが再生される。しかし2度目に書き換えを行うと、録再用の磁性粉末は書き換えられるが、MnBi磁性粉末は書き換えできないため、2種類のデータが混在して、再生するとエラーとなる。

【0059】以下、本発明の磁気記録媒体およびその使用方法について例をあげて説明する。

#### 【0060】

##### 【実施例】

###### 実施例1

《MnBi磁性粉末の作製》粒子サイズが200メッシュになるように粉碎したMn粉末およびBi粉末を、MnとBiがモル比で55:45になるように秤量し、ボールミルを用いて十分混合した。

【0061】次にこれらの混合物を、加圧プレス機を用いて、3トン/cm<sup>2</sup>の圧力で直径20mm、高さ10mmの円柱状に成型した。この成型体を密閉式のアルミ容器に入れ、真空に引いた後、空素ガスを0.5気圧導入した。次にこの容器を電気炉に入れ、270℃の温度で10日間熱処理した。熱処理後、MnBiインゴット空気中に取り出し、乳鉢で軽く粉碎して磁気特性を測定した。300Kで最大磁界16kOeの磁界を印加して測定した保磁力は8400eで、磁化量は53.6emu/gであった。

【0062】次に上記の粗粉碎したMnBi粉末を、適

星ボールミルを用いて微粉碎した。内容積1000ccのボールミルボットに、直径3mmのジルコニアボールを内容積の1/3を占めるように充填した。この中に、粗粉碎したMnBi粉末500gと、溶媒としてトルエンを500g入れ、回転数150rpmで4時間粉碎した。得られたMnBi磁性粉末を取り出し、トルエンを蒸発させた後、磁気特性を測定した。300Kで最大磁界16kOeの磁界を印加して測定した保磁力および磁化量は、それぞれ8600Oeおよび39.2emu/gであった。

【0063】前記の方法により得られたMnBi磁性粉末に、以下の方法で安定化処理を施した。トルエンに浸した状態でMnBi磁性粉を取り出し、熱処理容器に移して室温で約2間真空乾燥した。次に同じ容器に入れたまま、酸素を1000ppm含有する空素ガスを1気圧導入し、40℃の温度において、15時間熱処理を行った。

MnBi磁性粉末 (Hc : 8500Oe)	40	重量部
バリウムフェライト磁性粉末 (Hc : 2750Oe)	60	重量部
VAGH (UCC社製塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体)	25	重量部
メチルイソブチルケトン	50	重量部
トルエン	50	重量部

この組成物をボールミルにより十分分散させた後、剝離層を形成した厚さ25μmのPETベースフィルム上に、乾燥後の厚さが13μmになるように3000Oeの長手配向磁場を印加しながら塗布した。

#### 【0068】実施例2

実施例1における磁性塗料の組成において、MnBi磁性粉末およびバリウムフェライト磁性粉末の添加割合を、それぞれ40重量部および60重量部から、30重量部および70重量部に変更した以外は、実施例1と同様にして磁性塗料を調整し、塗膜を作製した。

#### 【0069】実施例3

実施例1における磁性塗料の組成において、MnBi磁性粉末およびバリウムフェライト磁性粉末の添加割合を、それぞれ40重量部および60重量部から、50重量部および50重量部に変更した以外は、実施例1と同様にして磁性塗料を調整し、塗膜を作製した。

#### 【0070】実施例4

実施例1における磁性塗料の組成において、MnBi磁性粉末およびバリウムフェライト磁性粉末の添加割合を、それぞれ40重量部および60重量部から、20重量部および80重量部に変更した以外は、実施例1と同様にして磁性塗料を調整し、塗膜を作製した。

#### 【0071】実施例5

実施例1における磁性塗料の組成において、MnBi磁性粉末およびバリウムフェライト磁性粉末の添加割合を、それぞれ40重量部および60重量部から、60重量部および40重量部に変更した以外は、実施例1と同様にして磁性塗料を調整し、塗膜を作製した。

【0064】引き続き第2段階の熱処理として、容器に充填されている酸素混合ガスを真空引きして除去した後、窒素ガスを0.5気圧導入し、温度を330℃まで上昇させた後、この温度で2時間加熱処理した。

【0065】上記の方法により、最終的に得られたMnBi磁性粉末の平均粒子径は、1.8μmで、300Kで最大磁界16kOeの磁界を印加して測定した保磁力および磁化量は、それぞれ8500Oeおよび46.3emu/gであった。

【0066】《磁性塗料の作製》磁性粉末として、上記の方法で作製したMnBi磁性粉末とバリウムフェライト磁性粉末を用い、以下の組成物を調合した。バリウムフェライト磁性粉末としては、平均粒子サイズ0.8μm、保磁力2750Oe (300Kで16kOeの磁界を印加した時の値、以下同じ)、飽和磁化54.8emu/gのものを用いた。

#### 【0067】

MnBi磁性粉末 (Hc : 8500Oe)	40	重量部
バリウムフェライト磁性粉末 (Hc : 2750Oe)	60	重量部
VAGH (UCC社製塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体)	25	重量部
メチルイソブチルケトン	50	重量部
トルエン	50	重量部

#### 【0072】実施例6

実施例1における磁性塗料の組成において、MnBi磁性粉末およびバリウムフェライト磁性粉末の添加割合を、それぞれ40重量部および60重量部から、10重量部および90重量部に変更した以外は、実施例1と同様にして磁性塗料を調整し、塗膜を作製した。

#### 【0073】実施例7

実施例1における磁性塗料の組成において、MnBi磁性粉末およびバリウムフェライト磁性粉末の添加割合を、それぞれ40重量部および60重量部から、70重量部および30重量部に変更した以外は、実施例1と同様にして磁性塗料を調整し、塗膜を作製した。

#### 【0074】実施例8

実施例1における磁性塗料の組成において、MnBi磁性粉末およびバリウムフェライト磁性粉末の添加割合を、それぞれ40重量部および60重量部から、80重量部および20重量部に変更した以外は、実施例1と同様にして磁性塗料を調整し、塗膜を作製した。

#### 【0075】実施例9

実施例1における磁性塗料の組成において、MnBi磁性粉末およびバリウムフェライト磁性粉末の添加割合を、それぞれ40重量部および60重量部から、90重量部および10重量部に変更した以外は、実施例1と同様にして磁性塗料を調整し、塗膜を作製した。

#### 【0076】実施例10

実施例1における磁性塗料の組成において、磁性粉末として、平均粒子サイズ0.8μm、保磁力2750Oe、飽和磁化54.8emu/gのバリウムフェライト

磁性粉末から、平均粒子サイズ0.4μm、保磁力650Oe、飽和磁化74.5emu/gのコバルト含有酸化鉄磁性粉末に変更した以外は、実施例1と同様にして磁性塗料を調整し、塗膜を作製した。

【0077】実施例11

実施例1における磁性塗料の組成において、磁性粉末として、平均粒子サイズ0.8μm、保磁力2750Oe、飽和磁化54.8emu/gのバリウムフェライト磁性粉末から、平均粒子サイズ0.4μm、保磁力340Oe、飽和磁化74.2emu/gのガンマ酸化鉄磁性粉末に変更した以外は、実施例1と同様にして磁性塗料を調整し、塗膜を作製した。

【0078】実施例12

実施例1における磁性塗料の組成において、磁性粉末として、平均粒子サイズ0.8μm、保磁力2750Oe、飽和磁化54.8emu/gのバリウムフェライト磁性粉末から、平均粒子サイズ0.6μm、保磁力400Oe、飽和磁化56.2emu/gのバリウムフェライト磁性粉末に変更した以外は、実施例1と同様にして磁性塗料を調整し、塗膜を作製した。

【0079】実施例13

MnBi磁性粉末 (Hc : 8500Oe)	100	重量部
VAGH (UCC社製塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体)	25	重量部
メチルイソブチルケトン	50	重量部
トルエン	50	重量部

《上層用磁性塗料の作製》磁性粉末として、平均粒子サイズ0.8μm、保磁力2750Oe、飽和磁化54.8emu/gのバリウムフェライト磁性粉末を使用し、

バリウムフェライト磁性粉末 (Hc : 2750Oe)	100	重量部
VAGH (UCC社製塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体)	25	重量部
メチルイソブチルケトン	50	重量部
トルエン	50	重量部

《磁性塗膜の作製》まず前述の下層用磁性塗料を、実施例1と同様に剥離層を形成した厚さ25μmのPETベースフィルム上に、乾燥後の厚さが8μmになるように3000Oeの長手配向磁場を印加しながら塗布した。

【0084】次にこの下層の磁性層表面に、前述の上層用磁性塗料を乾燥後の厚さが7μmになるように、同じく3000Oeの長手配向磁場を印加しながら塗布した。

【0085】実施例16

実施例15において、上層用の磁性塗料として、バリウムフェライト磁性粉末にかえて、保磁力650Oeのコバルト含有酸化鉄磁性粉末を使用した以外は、実施例8と同様に磁性塗膜を作製した。

【0086】比較例1

実施例15におけるMnBi磁性粉末を使用した下層用磁性塗料のみを使用して、実施例1と同様にして乾燥後の厚さが13μmになるように3000Oeの長手配向磁場を印加しながら塗布して磁性塗膜を作製した。

実施例1における磁性塗料の組成において、磁性粉末として、平均粒子サイズ0.8μm、保磁力2750Oe、飽和磁化54.8emu/gのバリウムフェライト磁性粉末から、平均粒子サイズ3.5μm、保磁力7800Oe、飽和磁化40.9emu/gのサマリウムコバルト磁性粉末に変更した以外は、実施例1と同様にして磁性塗料を調整し、塗膜を作製した。

【0080】実施例14

実施例1における磁性塗料の組成において、磁性粉末として、平均粒子サイズ0.8μm、保磁力2750Oe、飽和磁化54.8emu/gのバリウムフェライト磁性粉末から、平均粒子サイズ0.2μm、保磁力2200Oe、飽和磁化141.8emu/gの鉄-コバルト合金磁性粉末に変更した以外は、実施例1と同様にして磁性塗料を調整し、塗膜を作製した。

【0081】実施例15

《磁性塗料の作製》

《下層用磁性塗料の作製》磁性粉末として、前記の方法で作製したMnBi磁性粉末を使用し、以下の組成でボールミルを用いて十分分散して磁性塗料を作製した。

【0082】

以下の組成物でボールミルを用いて十分分散して磁性塗料を作製した。

【0083】

バリウムフェライト磁性粉末 (Hc : 2750Oe)	100	重量部
VAGH (UCC社製塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体)	25	重量部
メチルイソブチルケトン	50	重量部
トルエン	50	重量部

【0087】比較例2

実施例15におけるバリウムフェライト磁性粉末を使用した上層用の磁性塗料のみを使用して、乾燥後の厚さが13μmになるように3000Oeの長手配向磁場を印加しながら塗布して磁性塗膜を作製した。

【0088】比較例3

実施例10における磁性塗料の組成において、磁性粉末としてMnBi磁性粉末を添加せず、磁性粉末として保磁力650Oeのコバルト含有酸化鉄磁性粉末のみを使用して磁性塗料を調整した以外は、実施例10と同様にして磁性塗料を調整し、乾燥後の厚さが13μmになるように3000Oeの長手配向磁場を印加しながら塗布して磁性塗膜を作製した。

【0089】比較例4

実施例12における磁性塗料の組成において、磁性粉末としてMnBi磁性粉末を添加せず、保磁力4000Oeのバリウムフェライト磁性粉末のみを使用して磁性塗料を調整した以外は、実施例12と同様にして磁性塗料

を調整し、乾燥後の厚さが $13\mu\text{m}$ になるように300Oeの長手配向磁場を印加しながら塗布して磁性塗膜を作製した。

【0090】比較例5

実施例13における磁性塗料の組成において、磁性粉末としてMnBi磁性粉末を添加せず、保磁力7800Oeのサマリウムコバルト磁性粉末のみを使用して磁性塗料を調整した以外は、実施例13と同様にして磁性塗料を調整し、乾燥後の厚さが $13\mu\text{m}$ になるように300Oeの長手配向磁場を印加しながら塗布して磁性塗膜を作製した。

【0091】このようにして作製した塗膜の磁性粉末、添加割合、磁性層厚さをまとめたもの、および16kOeの磁界を印加して測定した保磁力Hc、磁束密度Bm、長手方向の角形Br/Bmを測定した結果を表1～3に示す。

【0092】なお本実施例では、MnBi磁性粉末と共に使用する磁性粉末として、コバルト含有酸化鉄磁性粉末、バリウムフェライト磁性粉末を例にあげて説明したが、このほかにも酸化物磁性粉末、金属磁性粉末、合金磁性粉末および化合物磁性粉末から選ばれる磁性粉末は問題なく使用することが可能であり、これらの中でも300Kにおいて16kOeの磁界を印加して測定した保磁力が300Oeから8000Oeの範囲にあり、かつ磁気ヘッドで記録、消去、書き換えが可能な磁性粉末を全て使用可能である。

【0093】つまりMnBi磁性粉末は一度記録すると、その後の消去や書き換えが困難な特徴を有しており、共に添加する磁性粉末としては、保磁力の大小にかかわらず、記録、消去、書き換えが可能な磁性粉末、たとえばガンマ酸化鉄磁性粉末、メタル磁性粉末、サマリウムコバルト磁性粉末などもすべて使用可能であることは言うまでもない。

【0094】さらに本実施例では、媒体構成として、最も基本的な構成のものについて説明したが、磁性塗料中に各種の添加剤を添加しても、本発明の特徴をなんら損なうものではない。また本媒体をプリベードカードや磁気定期券、磁気切符等の磁気カードに適用する場合には、磁性層の表面に各種の保護層やカラー層などの隠蔽層を形成することが好ましい。このような保護層や隠蔽層を形成しても、本発明の特徴をなんら損なうものではないことも言うまでもない。

【0095】実施例17

《磁気カードの作製および使用方法》実施例および比較例の塗膜を7.3mm幅にスリットして磁気テープを作製した。ついでこの磁気テープの磁性層を、厚さ0.76mmの磁気カード用の塩化ビニル基板に重ね合わせ、上から加熱ローラで押圧して塩化ビニル基板上に接着させた。接着後、ベースフィルムを剥離し、プレス板で加熱圧着して磁性層を塩化ビニル基板中に埋設した後、カ

ードサイズに打ち抜いて磁気カードを作製した。

【0096】まずこれらの磁気カードを液体窒素中に浸すことにより冷却し、このあと速やかに10000Oeの交流磁界を印加して初期化した。次に初期データの書き込みを行った。磁気カードリーダーライター(三和ニューテック製CRS-700)を用いて、記録電流を200ミリアンペアにして、1F信号が210FC1、2F信号が420FC1となるようにして、初期データAとして0から9までの10個の数字を記録した。

【0097】次に、このデータAを記録したカードを液体窒素温度まで冷却した後、室温にまで戻した。その後これらのカードに記録されているデータAと同じリーダーライター用いて再生した。

【0098】次に、データAを記録した同一トラックに、データBとしてaからjまでの10個の文字を重ね記録し、このデータBを再生した。

【0099】次に、2回目の書き換えデータCとして、同じカードリーダライタを用いて、AからJまでの10個の文字重ね記録し、再びこのデータCを再生した。

【0100】実施例および比較例のカードについてデータA、データBおよびデータCを再生した結果を表4に示す。

【0101】表4より明らかなように、MnBi磁性粉末と録再用磁性粉末からなる磁性層を有する本発明のカードは、いずれも初期データとして0から9までの数値データが再生され、1回目の書き換えにより、aからjまでの書き換えデータが再生されている。しかしながら2回目の書き換えを行うと、再生エラーを引き起こす。これは既述したように、初期再生データは、録再用の磁性粉末に記録されたデータであり、1回目の書き換えデータは、MnBi磁性粉末と録再用の磁性粉末に記録されたデータであるのに対して、2回目の書き換えを行うと録再用の磁性粉末のデータは2回目の書き換えデータに書き換えられるのに対して、MnBi磁性粉末のデータは1回目の書き換えデータを維持しているため、2種類のデータが混在して再生エラーを引き起こしたものである。

【0102】一方比較例1に示すMnBi磁性粉末のみを用いたカードにおいては、初期データは正常に再生されるが、1回目および2回目の書き換えデータはいずれも再生エラーを引き起こす。これは一度記録すると保磁力が14000Oe程度になり、その後の書き換えが困難になるMnBi磁性粉末の性質によるものである。

【0103】また比較例2～5に示す録再用の磁性粉末のみを用いたカードにおいては、1回目の書き換えデータのみならず2回目の書き換えデータも再生されてしまい、1回目のみ書き換えでき、2回目以降の書き換えが困難となるセキュリティ性を有していないことがわかる。

【発明の効果】以上説明したように、本発明の磁気記録媒体は、MnBiを主体とする磁性粉末と、酸化物磁性粉末、金属磁性粉末、合金磁性粉末および化合物磁性粉末の中から選ばれた少なくとも1種の磁性粉末からなる磁性層を有し、前記磁性層に再生可能な磁気信号があらかじめ記録されており、かつこの信号は1度のみ書き換えができる、その後の書き換えが極めて困難になる特異な性質を有する媒体を実現したものである。

【0105】本発明の磁気記録媒体を磁気カードに適用すると、特に大きな威力を發揮する。たとえばカード発行元は、あらかじめデータが記録されているカードを入手して、その記録データを読み取り、そのデータの一部分あるいは全てを書き換えることができる。このようにして書き換えたデータは、その後の書き換えが極めて困難になり強力なセキュリティー性を有するデータとなる。

【0106】このような特性をもった記録媒体は、磁気記録媒体はもちろんのこと、あらゆる分野の媒体において

単層盤膜の磁性粉末、添加割合及び磁性層厚さ

	使用磁性粉末		重量添加割合 (A/B)	磁性層厚さ ( $\mu\text{m}$ )
	A	B		
実施例 1	MnBi	Ba-フェライト (Hc: 2750 Oe)	40/60	1.3
2	MnBi	Ba-フェライト (Hc: 2750 Oe)	30/70	1.3
3	MnBi	Ba-フェライト (Hc: 2750 Oe)	50/50	1.3
4	MnBi	Ba-フェライト (Hc: 2750 Oe)	20/80	1.3
5	MnBi	Ba-フェライト (Hc: 2750 Oe)	60/40	1.3
6	MnBi	Ba-フェライト (Hc: 2750 Oe)	10/90	1.3
7	MnBi	Ba-フェライト (Hc: 2750 Oe)	70/30	1.3
8	MnBi	Ba-フェライト (Hc: 2750 Oe)	80/20	1.3
9	MnBi	Ba-フェライト (Hc: 2750 Oe)	90/10	1.3
10	MnBi	コバルト含有酸化鉄 (Hc: 650 Oe)	40/60	1.3
11	MnBi	ガンマ酸化鉄 (Hc: 340 Oe)	40/60	1.3
12	MnBi	Ba-フェライト (Hc: 4000 Oe)	40/60	1.3
13	MnBi	SmCo (Hc: 7800 Oe)	40/60	1.3
14	MnBi	鉄-コバルト合金磁性粉末 (2200 Oe)	40/60	1.3
比較例 1	MnBi	—	100/0	1.3
2	—	Ba-フェライト (Hc: 2750 Oe)	0/100	1.3
3	—	コバルト含有酸化鉄 (Hc: 650 Oe)	0/100	1.3
4	—	Ba-フェライト (Hc: 4000 Oe)	0/100	1.3
5	—	SmCo (Hc: 7800 Oe)	0/100	1.3

【0110】

【表2】

多層盤膜の磁性粉末及び磁性層厚さ

	上層		下層	
	使用磁性粉末	磁性層厚さ ( $\mu\text{m}$ )	使用磁性粉末	磁性層厚さ ( $\mu\text{m}$ )
実施例 15	Ba-フェライト (Hc: 2750 Oe)	7	MnBi	8
16	Co 含有酸化鉄 (Hc: 650 Oe)	7	MnBi	8

【0111】

【表3】

ても存在せず、本発明の磁気記録媒体により始めて実現したものであり、極めてインパクトの大きい技術であるとともに、極めて実用的価値の高い媒体である。

【0107】また既述したように、通常新規な媒体を市場で普及させるためには、その媒体を使用するための記録装置および読み取り装置も新たに開発し、これらの装置を普及させる必要がある。しかし磁気カードのように、すでに世界の隅々まで記録および読み取り装置が普及している現状において、これらの装置類を全て置き換えることは、極めて困難な状況にある。

【0108】本発明の媒体のように、基本的に現在普及している記録および読み取り装置をそのまま使用できて、したがって現状のカードと互換性を維持しながら、強力なセキュリティー発揮できることは、実用的見地から図り知れないほどインパクトは大きい。

【0109】

【表1】

## 単層および多層塗膜の磁気特性

	保磁力 Hc (Oe)	磁束密度 Bm (G)	角型 Br/Bm
実施例 1	3520	1290	0.83
2	3210	1250	0.84
3	3700	1300	0.82
4	3040	1250	0.85
5	6610	1340	0.80
6	2860	1220	0.86
7	7890	1310	0.84
8	9910	1300	0.85
9	12130	1270	0.86
10	690	1380	0.76
11	380	1320	0.75
12	5680	1310	0.85
13	8600	930	0.85
14	2460	1940	0.83
15	6300	1320	0.86
16	1910	1480	0.84
比較例 1	12600	1350	0.85
2	2730	1210	0.86
3	640	1400	0.83
4	3900	1250	0.85
5	7880	740	0.85

[0112]

[表4]

10

## 磁気カードの再生結果

	初期再生 記録データ: (A)	1回目書き換え後再生 記録データ: (B)	2回目書き換え後再生 記録データ: (C)
実施例 1	0.1-8, 9	a, b- -i, j	再生エラー
2	0.1-8, 9	a, b- -i, j	再生エラー
3	0.1-8, 9	a, b- -i, j	再生エラー
4	0.1-8, 9	a, b- -i, j	再生エラー
5	0.1-8, 9	a, b- -i, j	再生エラー
6	0.1-8, 9	a, b- -i, j	再生エラー
7	0.1-8, 9	a, b- -i, j	再生エラー
8	0.1-8, 9	a, b- -i, j	再生エラー
9	0.1-8, 9	a, b- -i, j	再生エラー
10	0.1-8, 9	a, b- -i, j	再生エラー
11	0.1-8, 9	a, b- -i, j	再生エラー
12	0.1-8, 9	a, b- -i, j	再生エラー
13	0.1-8, 9	a, b- -i, j	再生エラー
14	0.1-8, 9	a, b- -i, j	再生エラー
15	0.1-8, 9	a, b- -i, j	再生エラー
16	0.1-8, 9	a, b- -i, j	再生エラー
比較例 1	0.1-8, 9	再生エラー	再生エラー
2	0.1-8, 9	a, b- -i, j	A, B- -i, j
3	0.1-8, 9	a, b- -i, j	A, B- -i, j
4	0.1-8, 9	a, b- -i, j	A, B- -i, j
5	0.1-8, 9 (再生不安定)	a, b- -i, j (再生不安定)	A, B- -i, j (再生不安定)

## 【図面の簡単な説明】

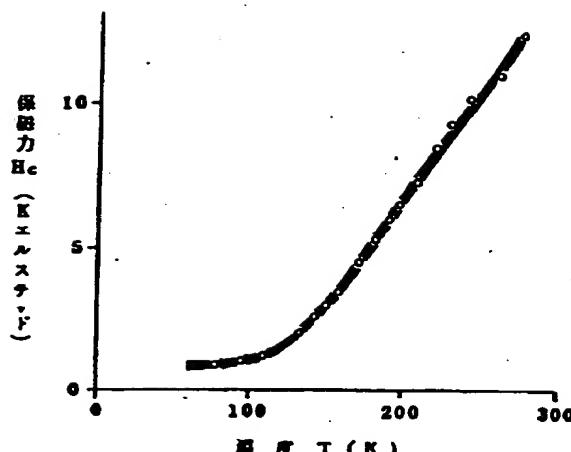
【図1】MnBi磁性粉末の保磁力の温度依存性の一例を示した図である。

【図2】MnBi磁性粉末を用いた磁気記録媒体の初期磁化曲線およびヒステリシス曲線の一例を示した図である。

る。

【図3】MnBi磁性粉末およびバリウムフェライト磁性粉末を用いた磁気カードの再生出力の消去特性を調べた図である。

【図1】



保磁力の温度依存性

【図3】

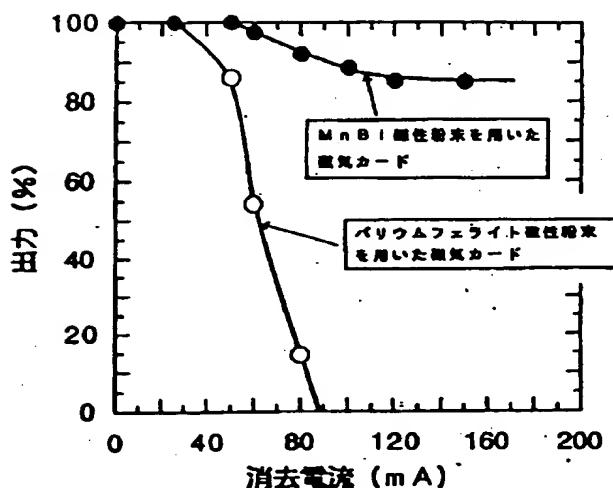
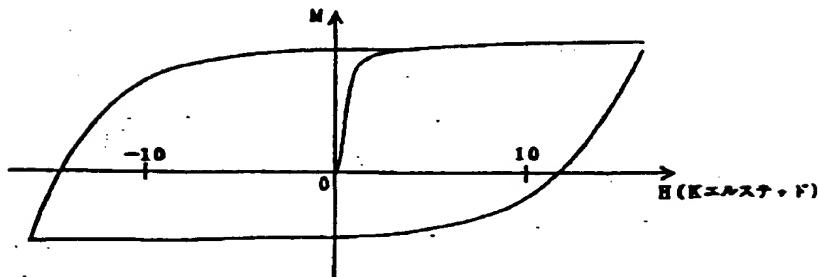


図3 MnBi 磁性粉末を用いた磁気カードと、バリウムフェライト磁性粉末を用いた磁気カードの消去特性

【図2】



MnBi 軟手配内塗膜の初期磁化曲線

フロントページの続き

(72)発明者 伊藤 明彦

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ

クセル株式会社内